

Separacja siarkowodoru z gazu ziemnego w kaskadowych układach technologii membranowej

Separation of hydrogen sulphide from natural gas in cascade systems of membrane technology

Andrzej Janocha

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W nowych warunkach ekonomicznych eksploatacja zasieczonych złóż gazowych i ropno-gazowych obniża zyski przy stosowaniu dotychczasowych konwencjonalnych procesów przygotowania gazu do transportu. Użycie taniej jednostki membranowej jako wstępnej technologii przed klasycznym, dość energochłonnym procesem absorpcji aminowej (hybrydyzacja) może znacząco obniżyć koszty usuwania składników kwaśnych z gazu ziemnego. Artykuł jest kontynuacją poprzednich publikacji autora związanych z badaniami separacji kilku mieszanek $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$. Testy rozdziału składników gazowych prowadzono na modułach z membranami poliimidowymi w szerokim zakresie ciśnień. Rozszerzono zakres wykonywanych testów separacji do stężeń rzędu 22% H_2S w mieszance gazowej. Na podstawie wyników eksperymentalnych uzyskano dane do symulacji i prognoz niezbędnych do oceny i porównań dwumodulowych układów kaskadowych. Określono wpływ ciśnienia gazu przepływającego przez membranę filtratu (permeatu) na efekty separacji. Podwyższenie ciśnienia strumienia permeatu obniża w nim koncentrację siarkowodoru oraz podwyższa straty metanu. Stwierdzono, że stosunek ciśnień gazu wlotowego do ciśnienia permeatu ma większe znaczenie niż różnica tych ciśnień. Jednostopniowe układy membranowe są wystarczające dla gazu zawierającego powyżej 12% H_2S , natomiast dla gazów mniej zasieczonych sugerowany jest dwustopniowy układ kaskadowy. W przypadku niskich stężeń H_2S w gazie straty metanu w układzie jednostopniowym są zbyt wysokie. W artykule porównano dwa warianty dwumodulowych kaskadowych układów membranowych. Przedstawiono wyniki porównawcze obliczeń symulacyjnych zawartości siarkowodoru dla gazu wlotowego o stężeniu 7,73% dla obu układów ze sprężarką przed i po drugim stopniu separacji. Obliczenia wykazały, że w przypadku wariantu z kompresorem przed drugim modulem – stężenia H_2S w strumieniach produktowych są korzystniejsze. Dla obu układów obliczono wskaźniki stopnia usunięcia siarkowodoru z gazu wlotowego. Rozważono wpływ składu permeatu na zjawiska fazowe związane z jego skropleniem i sprężaniem celem zatłoczenia do złoża wspólnie z gazem kwaśnym z części aminowej instalacji hybrydowej.

Słowa kluczowe: moduły membranowe, separacja gazowa, siarkowodór, gaz ziemny.

ABSTRACT: Under the new economic conditions, the exploitation of sour gas deposits reduces profits when using the conventional processes used to prepare gas for transport. Adding an inexpensive membrane unit as a preliminary technology before the classic quite energy-consuming amine absorption process (hybridization) can significantly reduce the cost of removing acidic components from natural gas. The article is a continuation of the author's previous publications related to the research on the separation of several $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ mixtures. Gaseous separation tests were carried out on modules with polyimide membranes in a wide range of pressures. The scope of the conducted separation tests was extended to concentrations of 22% H_2S in the gas mixture. Based on the experimental results, data for simulations and forecasts necessary for the evaluation and comparison of two-module cascade systems were obtained. The influence of the pressure of the gas flowing through the membrane (permeate) on the separation effects was determined. Increasing the pressure of the permeate flux reduces the concentration of hydrogen sulphide in it and increases the loss of methane. It was found that the ratio of the inlet gas pressure to the permeate pressure is of greater importance than the pressure difference. Single-stage membrane systems are sufficient for gas containing more than 12% H_2S , for less sulfurized gases a two-stage cascade system is suggested. In the case of low concentrations of H_2S in the gas, the methane losses in the one-stage system are too high. The article compares two variants of two-module cascade membrane systems. The paper presents comparative results of hydrogen sulphide content in simulation calculations for inlet gas with a concentration of 7.73% for both systems with a compressor before and after the second separation stage. The calculations showed that for the variant with the compressor before the second modulus, the H_2S concentrations in the product streams are more favourable. H_2S removal rates from the inlet gas were calculated for both systems. The influence of the permeate composition on the phase phenomena related to their condensation and compression for injection into the bed together with the acid gas from the amine part of the hybrid installation was considered.

Key words: membrane modules, gas separation, hydrogen sulphide, natural gas.

Autor do korespondencji: A. Janocha, e-mail: andrzej.janocha@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 05.08.2020 r. Zatwierdzono do druku: 26.11.2020 r.

Wprowadzenie

Zastosowanie technologii membranowej jako wstępnego etapu odsiarczania gazu ziemnego przed głębokim usunięciem siarkowodoru na instalacji aminowej (do wymagania norm) obniża sumaryczne koszty tego procesu (Baker, 2002; Bernardo et al., 2009; Chenar et al., 2011; Ahsan i Hussain, 2016; Alcheikhhamdon i Hoorfar, 2017). Taka hybrydowa instalacja jest przeznaczona szczególnie do gazów zawierających powyżej 5% H₂S. Może ona być także stosowana, gdy w składzie surowego gazu ziemnego występuje dwutlenek węgla, który również w dużym stopniu przechodzi szybciej przez membrany niż składniki węglowodorowe (Hao et al., 2002; Safari et al., 2009; Scholes et al., 2012; Merkel i Baker, 2014; Ghasemzadeh et al., 2016; Gabrielli et al., 2017). Wczesne testy i komercjalizacja większości badań membran koncentrowały się właśnie na usunięciu dwutlenku węgla z gazu ziemnego, w mniejszym stopniu badano mechanizmy przenikania H₂S przez membrany (Bhide i Stern, 1993; Klass i Landahl, 2006; Kraftschik et al., 2013; Vaughan i Koros, 2014). Należy także zauważyć, że jeśli gaz pochodzi ze złóż ropno-gazowych, to odseparowany gaz kwaśny może być wykorzystany poprzez powrotne zatłaczanie do tego złoża w procesie zwiększającym stopień szczypania ropy naftowej, a jednocześnie dwutlenek węgla jest zagospodarowany w sposób bezpieczny. Zastosowanie metod wspomaganie wydobywania w przypadku złóż ropy naftowej może pozwolić nawet na jego dwukrotne zwiększenie. Jest to szczególnie istotne, ponieważ zwiększenie wydobywania ropy naftowej w tym wypadku można osiągnąć dzięki wykorzystaniu istniejącej infrastruktury węgłowej i napowierzchniowej, co ma znaczący wpływ na końcowe wskaźniki ekonomiczne (Lubaś et al., 2012; Lubaś 2018). W niniejszym artykule rozważane są wprowadzenie dwuskładnikowe mieszanki gazowe CH₄-H₂S, ale wyniki z tych badań mogą stanowić wskazówkę technologiczną do zastosowania dla rzeczywistych gazów wydobywanych z różnego rodzaju złóż węglowodorowych (Hosseini et al., 2015). W przypadku odsiarczania rzeczywistego gazu ziemnego w mieszance będą istotne także inne jego składniki, które konkurencyjnie wraz z metanem będą przenikać przez membranę. Dotyczy to głównie azotu i dwutlenku węgla, które dużo szybciej przenikają (permeują) przez membranę poliimidową niż metan (Khalilpour et al., 2013; Janocha, 2016). Oznacza to, że w procesie odsiarczania na membranach gazu ziemnego straty metanu będą proporcjonalnie niższe, bo w dużym stopniu do permeatu zamiast metanu przejdzie N₂ i CO₂. W tym artykule rozważona została możliwość korekty efektywności technologii membranowej z wykorzystaniem kombinacji dwóch stopni separacji. Membranowe układy wielostopniowe opisywane są w literaturze (Alkatheri i Grandas, 2017; Gabrielli et al., 2017)

w odniesieniu do różnych mieszanin gazowych, ale dotąd nie były szczegółowo badane eksperymentalnie dla gazów z dużą zawartością siarkowodoru.

Prace analityczne separacji membranowej prowadzone są na wielu membranach polimerowych dla składników gazów kwaśnych z gazu ziemnego (George et al., 2016). Od pewnego czasu trwają także badania pilotażowe na mieszankach gazowych o wysokich stężeniach siarkowodoru (Kraftschik et al., 2013; Faiz et al., 2014; Janocha, 2016, 2019, 2020; Favvas et al., 2017; Niknejad et al., 2017; Janocha i Wojtowicz, 2018). Dla ciśnień gazu wlotowego do 80 bar otrzymano wyniki wskazujące na dużą stabilność procesu w długotrwałym użytkowaniu z uzyskaniem 70–90% odseparowania siarkowodoru przy stratach węglowodorów nieprzekraczających 10% (Cnop et al., 2016). Testowane są także na dużą skalę układy hybrydowe odsiarczania gazu zawierającego 25% H₂S i 10% CO₂ z użyciem membran (Alkatheri i Grandas, 2017). Celem ograniczenia strat metanu podczas separacji membranowej prowadzone są prace wielostopniowych konstrukcji membranowych (Bhide i Stern, 1993; Hao et al., 2008; Ahmad et al., 2012; Lock et al., 2015; Alkatheri i Grandas, 2017).

Śród różnych projektów modernizacji klasycznego procesu aminowego – hybrydyzacja z wykorzystaniem więcej niż jednej techniki separacji pozwala dzięki ich synergii uzyskać opłacalne rozwiązania technologiczne (Bhide et al., 1998; Huang et al., 2014). Zastosowanie taniej jednostki membranowej jako wstępnej technologii przed klasycznym, dość energochłonnym procesem absorpcji aminowej może znacząco obniżyć koszty usuwania składników kwaśnych z gazu ziemnego (Janocha, 2016; Alkatheri i Grandas, 2017).

W pracy Niu i Rangaiaha (2014) analizowano rozszerzenie instalacji z absorpcją aminową na projekty hybrydowe, gdy zaistnieje potrzeba zagospodarowania dodatkowych strumieni gazu zawierającego składniki kwaśne. Wyniki sugerują 27% oszczędności w kosztach separacji na jednostkę zasilania w porównaniu do budowy nowej, równoległej instalacji absorpcji aminy, co podkreśla atrakcyjność modernizacji istniejącego procesu poprzez hybrydyzację. W pracy Sclierfa i Rufforda (2016) rozważano koszty budowy nowej instalacji dla gazu zawierającego ponad 10% składników kwaśnych, wykazując korzyści z hybrydowym procesem membranowo-aminowym w stosunku do instalacji aminowej. Oszczędności na masie instalacji hybrydowej wyniosły 80%, na objętości 50%, na kosztach inwestycji 70%, a roczne koszty eksploatacji 40%.

Układ pomiarowy

Membranowe moduły testowe używane w tych badaniach są miniaturami modułu stosowanego w skali przemysłowej.

Przykładowy zestaw pomiarowy membranowej instalacji badawczej przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Widok zestawu pomiarowego membranowej instalacji badawczej

Fig. 1. View of the measurement set of the membrane test installation

Umieszczona w module membrana z poliimidu jest przykładem asymetrycznej membrany zwarto-porowatej; jest obecnie materiałem o jednej z najwyższych selektywności rozdzielenia H_2S-CH_4 w wysokich ciśnieniach wśród dostępnych produktów handlowych. Instalacja pozwala na badanie zarówno układu jedno-, jak dwumodułowego.

Membrany te charakteryzują się unikalną strukturą wynikającą z różnej długości łańcucha polimerowego ze zmienną porowatością w przekroju poprzecznym.

Moduły membranowe zasilane były gazem z butli. Mieszanki gazów sporządzano w INiG – PIB z czystych składników (>99,9%), przetłaczając je kolejno w odpowiednich proporcjach do butli, a następnie chromatograficznie oznaczano ich skład.

Badania i omówienie wyników

Testy prowadzone były dla różnych przepływów gazu wlotowego przy współczynnikach podziału na strumienie w większości w zakresie 0,08–0,45, co oznacza, że od 8% do 45% strumienia gazu wlotowego przechodziło przez membranę.

We wszystkich testach poziom przepływu permeatu rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Podobnie przepływ permeatu rośnie wraz ze wzrostem przepływu strumienia wysokociśnieniowego, przy czym tempo tego wzrostu jest większe dla wyższych stężeń siarkowodoru. Ze wzrostem współczynnika podziału przepływ permeatu maleje, co jest związane z obniżaniem się zawartości szybciej przenikającego składnika (H_2S) wzdłuż kapilar w przeciwnym module membranowym.

Na instalacji tej wykonano szereg pracochłonnych pomiarów stężeń siarkowodoru w produktach separacyjnych w zależności od przepływu permeatu i przepływu gazu wlotowego. Poza tymi parametrami (szybkości przepływu i stężeniami) istotną wartością jest współczynnik podziału Θ – czyli stosunek przepływu permeatu do przepływu gazu wlotowego. W innym artykule autora (Janocha, 2019) przeprowadzono porównanie efektów separacji układu szeregowego i kaskadowego dla stężenia wlotowego 7,73% siarkowodoru. Jak wskazują przeprowadzone testy i dokonane symulacje na pojedynczym module oraz na konfiguracjach dwumodułowych (w układzie szeregowym i kaskadowym) z zawracanymi strumieniami, uzyskujemy bardzo zróżnicowane wyniki stopnia usunięcia H_2S i strat metanu. Po względem stopnia usunięcia H_2S z gazu wlotowego układ szeregowy jest korzystniejszy, ale straty metanu w tym układzie są 10-krotnie większe niż w układzie kaskadowym. W instalacji hybrydowej, w której gaz jest najpierw odsiarczony w części na membranach, a następnie oczyszczony na instalacji aminowej, istotny jest skład uzyskiwanego sumarycznego gazu kwaśnego, który jest zatłaczany do złoża. W tym układzie sprężaniu poddawane były połączone dwa strumienie gazów: permeat z instalacji membranowej oraz gaz z desorpcji z instalacji aminowej. Strumień gazów kwaśnych sprężony został do stanu ciekłego lub nadkrytycznego (w zależności od składu 110–150 bar), a następnie za pomocą agregatu pompowego jego ciśnienie zostało podniesione do poziomu umożliwiającego zatłaczanie do strefy złożowej (niekiedy ponad 360 bar). Duża zawartość metanu w sumarycznym strumieniu wiąże się z większym zapotrzebowaniem na energię kompresorów i zwiększa liczbę stopni sprężania. W tej energochłonnej operacji zminimalizowanie zawartości metanu w strumieniu gazów kwaśnych jest więc ekonomicznie korzystne i zdecydowanie wskazuje na zastosowanie instalacji membranowej w wersji układu kaskadowego, a nie szeregowego. W artykule autora (Janocha, 2019) przedstawiono badania eksperymentalne dla dwumodułowego układu kaskadowego w specyficznej konfiguracji z dławieniem ciśnienia po pierwszym module, gdzie permeat odbierany był pod ciśnieniem 16 bar i wpływał do drugiego modułu. Celem optymalizacji konfiguracji układu kaskadowego opisanej w niniejszym artykule było wyznaczenie w sposób eksperymentalny wpływu dławienia ciśnienia permeatu na efekty separacji różnych mieszanek metan–siarkowodor oraz wykonanie badań symulacyjnych porównania dwóch dwumodułowych układów kaskadowych.

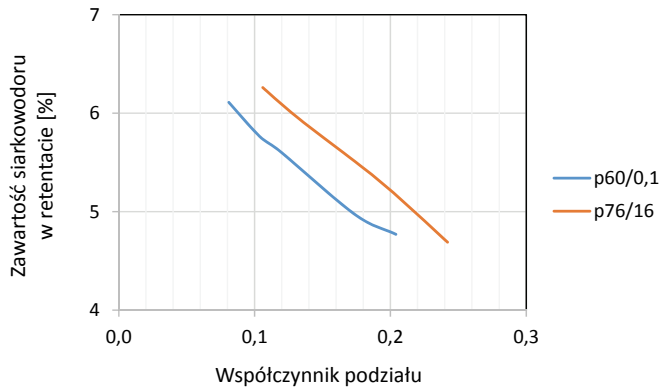
Wpływ dławienia ciśnienia permeatu na efekty separacji różnych mieszanek metan–siarkowodor

Badania wpływu ciśnienia odbioru strumienia przechodzącego przez membranę (permeatu) na efekty separacyjne

pojedynczego modułu w pierwszej kolejności przeprowadzono dla gazu wlotowego o stężeniu H_2S 7,73% i dla tej samej różnicy ciśnień 60 bar. Wybrano opcję ciśnień:

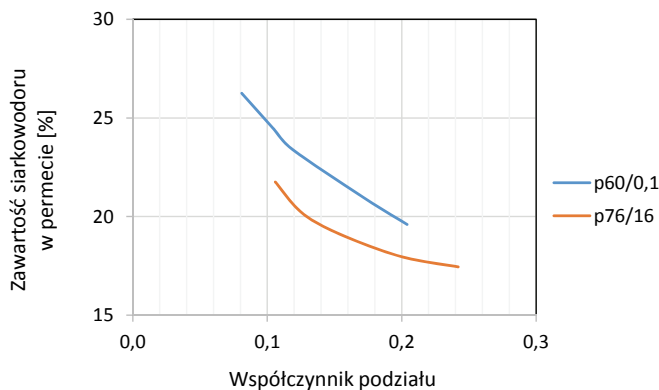
- 60 bar wlot i 0,1 bar permeat (p60/0,1) i
- 76 bar wlot i 16 bar permeat (p76/16).

Na rysunku 2 i 3 przedstawiono kształtowanie się zależności stężenia siarkowodoru w strumieniach produktowych od współczynnika podziału dla obu opcji.



Rys. 2. Zależność zawartości siarkowodoru w retentacie od współczynnika podziału dla dwóch opcji ciśnień przed i po membranie dla gazu wlotowego zawierającego 7,73% H_2S

Fig. 2. The dependence of the hydrogen sulphide content in the retentate on stage cut for the two pressure options before and after the membrane for the inlet gas containing 7.73% H_2S

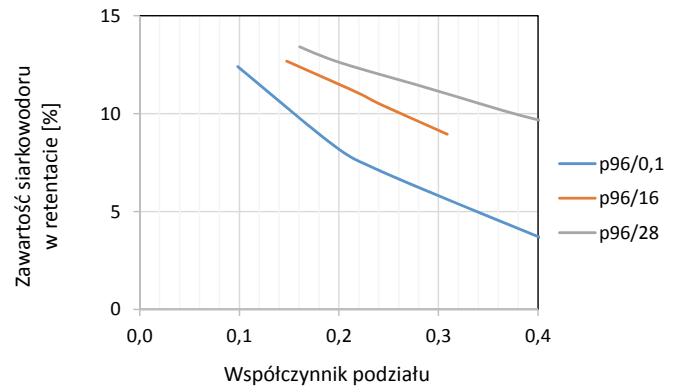


Rys. 3. Zależność zawartości siarkowodoru w permeacie od współczynnika podziału dla dwóch opcji ciśnień przed i po membranie dla gazu wlotowego zawierającego 7,73% H_2S

Fig. 3. The dependence of the hydrogen sulphide content in the permeate on stage cut for the two pressure options before and after the membrane for the inlet gas containing 7.73% H_2S

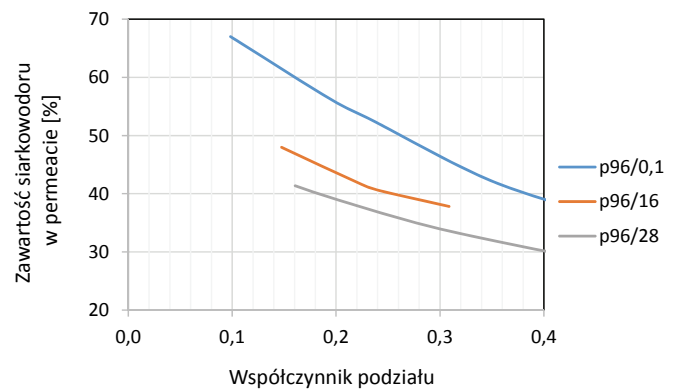
W porównaniu z permeatem odbieranym pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego (0,1 bar nadciśnienia) w przypadku permeatu odbieranego pod ciśnieniem dławionym do 16 bar efekt separacyjny, jak i ilość uzyskiwanego strumienia permeatu były większe. Podobne badania na pojedynczym module przeprowadzono dla gazu wlotowego o ciśnieniu 96 bar i stężeniu 17,9% siarkowodoru przy odbiorze permeatu pod

ciśnieniami 0,1 bar, 16 bar i 28 bar, co przedstawiono na rysunkach 4A i 4B.



Rys. 4A. Wpływ dławienia permeatu na zawartość siarkowodoru w retentacie dla gazu wlotowego o stężeniu siarkowodoru wynoszącym 17,9% przy ciśnieniu wlotowym 96 bar

Fig. 4A. The effect of permeate throttling on the hydrogen sulphide content in the retentate for 17.9% inlet gas at 96 bar inlet pressure



Rys. 4B. Wpływ dławienia permeatu na zawartość siarkowodoru w permeacie dla gazu wlotowego o stężeniu siarkowodoru wynoszącym 17,9% przy ciśnieniu wlotowym 96 bar

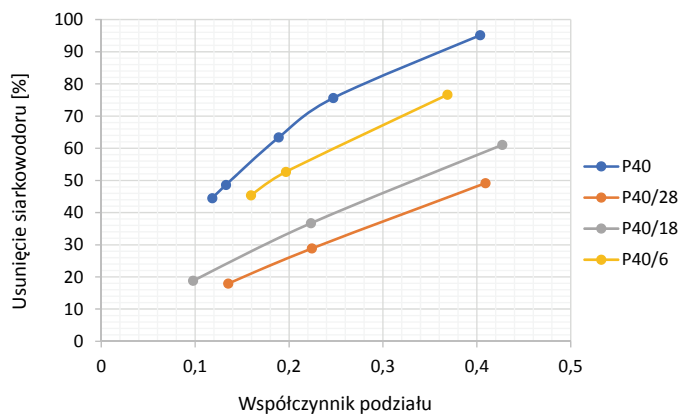
Fig. 4B. The effect of permeate throttling on the hydrogen sulphide content in the permeate for 17.9% inlet gas at 96 bar inlet pressure

Jak wynika z rysunków 2–4, efekty separacyjne są większe dla niższego ciśnienia odbioru permeatu. Określenie wpływu dławienia ciśnienia permeatu na stopień usunięcia H_2S i strat metanu przeprowadzono eksperymentalnie dla tego gazu wlotowego (17,7%) o ciśnieniu permeatu 40 bar, co przedstawiono na rysunkach 5 i 6.

Na rysunku 6 zaprezentowano zależność zmian straty metanu od współczynnika podziału.

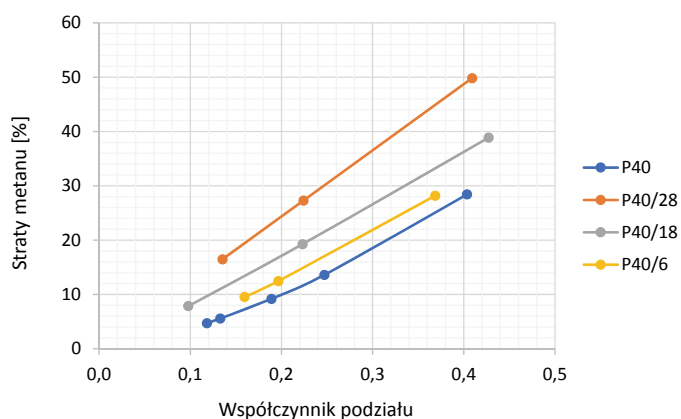
Jak wynika z rysunków 5 i 6, podwyższanie ciśnienia strumienia permeatu obniża uzyskiwane w nim wartości stężenia siarkowodoru oraz podwyższa straty metanu. Jest to spowodowane zmniejszającą się siłą napędową procesu, jaką jest stosunek ciśnień.

Przedstawioną w innej pracy autora (Janocha, 2019) konfigurację kaskadową z opcją dławienia ciśnienia permeatu po



Rys. 5. Zależność stopnia usunięcia H₂S od współczynnika podziału dla ciśnienia 40 bar gazu wlotowego z różnymi ciśnieniami odbioru permeatu (28 bar, 18 bar, 6 bar)

Fig. 5. The dependence of the H₂S removal rate on stage cut, for a pressure of 40 bar of inlet gas, with different permeate collection pressures (28, 18, 6 bar)

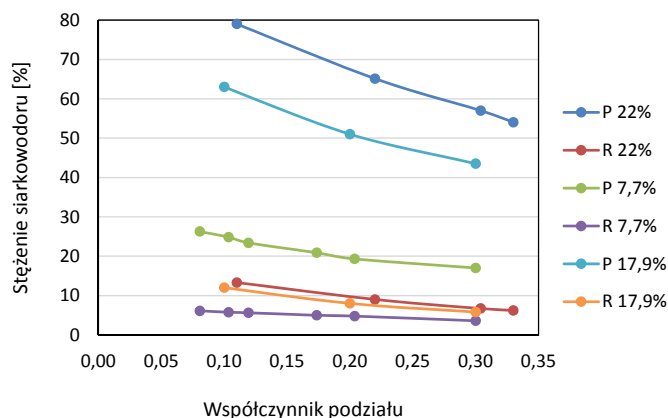


Rys. 6. Zależność zmian strat metanu od współczynnika podziału dla ciśnienia 40 bar gazu wlotowego z różnymi ciśnieniami odbioru permeatu (28 bar, 18 bar, 6 bar)

Fig. 6. The dependence of changes in methane losses on stage cut, for a pressure of 40 bar of inlet gas, with different permeate outlet pressures (28, 18, 6 bar)

pierwszym module (wariant I) porównano z opcją bez dławienia (wariant II). Porównanie przeanalizowano w sposób symulacyjny po zmianie położenia sprężarki zapewniającej cyrkulację retentatu. Wcześniej dla uzyskania kompletu danych eksperymentalnych potrzebnych do symulacji przeprowadzono dodatkowe, uzupełniające badania separacji na pojedynczym module dla różnych stężeń siarkowodoru na wlocie do modułu membranowego. Badania uzupełniające prowadzono dla mieszanek gazu CH₄-H₂S o stężeniach siarkowodoru od 0,3% do 22% i ciśnieniu 60 bar, dla różnych przepływów gazu wlotowego. Wyniki wcześniejszych i obecnych uzupełniających badań dla stężeń 7,7%, 17,9% oraz 22% zamieszczono na rysunku 7.

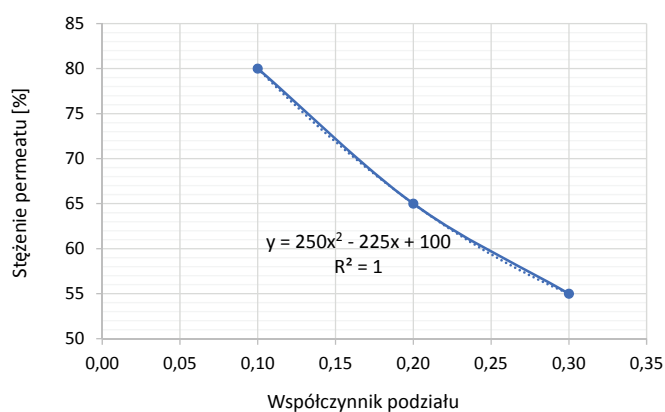
Na podstawie tych wyników eksperymentalnych uzyskano dane do symulacji i prognoz niezbędnych do oceny



Rys. 7. Zależność stężenia siarkowodoru w strumieniach produkcyjnych (permeatu P i retentatu R) od współczynnika podziału dla trzech składów gazów wlotowych

Fig. 7. The dependence of hydrogen sulphide concentration in product streams (permeate P and retentate R) on stage cut for the three inlet gas compositions

i wspomnianych porównań interesujących nas dwumodułowych układów kaskadowych. Warto też zauważyć, że dla niskich wartości współczynnika podziału można osiągnąć wysokie stężenia H₂S w permeacie. Z „siatki” tych wyników (rys. 7), odczytując wartości stężeń dla danych współczynników podziału, można poprzez aproksymację (wykorzystując linię trendu z programu Excel) określić szacunkowo stężenie siarkowodoru w permeacie i retentacie dla dowolnego stężenia gazu wlotowego w funkcji współczynnika podziału. Przykładowo, dla stężenia gazu wlotowego 21,7% i ciśnienia 60 bar na rysunku 8 przedstawiono kształtowanie się stężenia permeatu i opisującą je funkcję w zależności od współczynnika podziału ($x = \Theta$).



Rys. 8. Zależność stężenia permeatu od współczynnika podziału dla zawartości gazu wlotowego na poziomie 21,7% i ciśnienia 60 bar

Fig. 8. The dependence of the permeate concentration on stage cut, for the inlet gas content at the level of 21,7% and the pressure of 60 bar

Schematy analizowanych układów kaskadowych przedstawiono na rysunku 9 (wariant I) i 10 (wariant II).

Na rysunku 10 przedstawiono układ kaskadowy, w którym ciśnienie gazu wchodzące na membrany w obu modułach będzie na poziomie 60 bar, a zamiast sprężania retentatu z drugiego modułu sprężany będzie permeat z pierwszego stopnia separacji (z modułu A).

Przy modelowaniu założono, że parametry rozdzielcze modułu drugiego stopnia są takie same jak modułu pierwszego stopnia, a zasilania obu układów (przepływy V_o) są identyczne. Zastosowanie sprężarki na strumieniu permeatu modułu A pozwoli na obniżenie ciśnienia strumienia VP1, w wyniku czego należy się spodziewać wzrostu wartości przepływu tego strumienia oraz wzrostu stężenia siarkowodoru P1. Uzyskany retentat z modułu B może być bezpośrednio zawracany z powrotem na wlot do instalacji. W rzeczywistej instalacji przemysłowej membrany na obu stopniach można łatwo skalować powierzchnie membran dla uzyskania najbardziej optymalnych warunków przepływu. Prawa rządzące procesem w obu wariantach z wykorzystaniem współczynników rozdziału i równań bilansowych pozwalają na obliczenie wszystkich wartości stężeń i przepływów w analizowanym procesie. Poniżej przedstawiono wyżej wymienione równania (objaśnienia symboli podano pod rys. 10):

$$V_{w1} = V_o + VR_2 \quad (1)$$

$$\Theta_1 = VP_1/V_{w1} \quad (2)$$

$$VR_1 = V_{w1} - VP_1 \quad (3)$$

$$\Theta_2 = VP_2/VP_1 \quad (4)$$

$$VR_2 = VP_1 - VP_2 \quad (5)$$

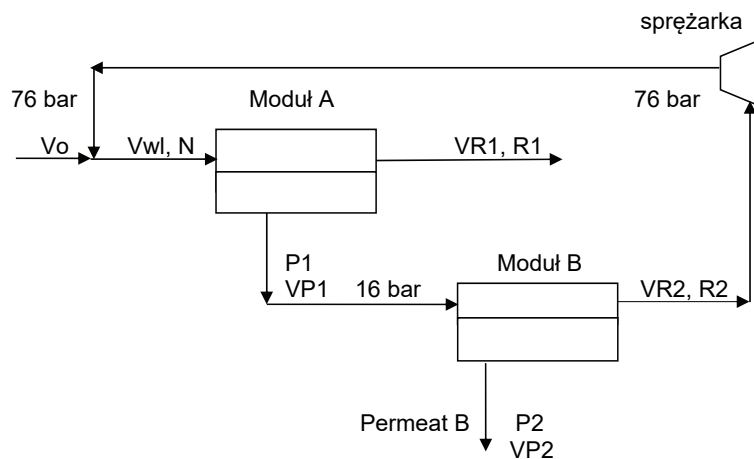
$$V_{w1} = VP_1 \cdot P_1 + VR_1 \cdot R_1 \quad (6)$$

$$VP_1 = VP_2 \cdot P_2 + VR_2 \cdot P_2 \quad (7)$$

Aby nie zaburzyć równowagi ustalonego rozkładu przepływów i stężeń w analizowanych układach przy zawracaniu strumienia VR2 do gazu wlotowego, należy tak dobrać przepływy, aby w strumieniu zawracanym stężenie H₂S odpowiadało wartości stężenia gazu wlotowego.

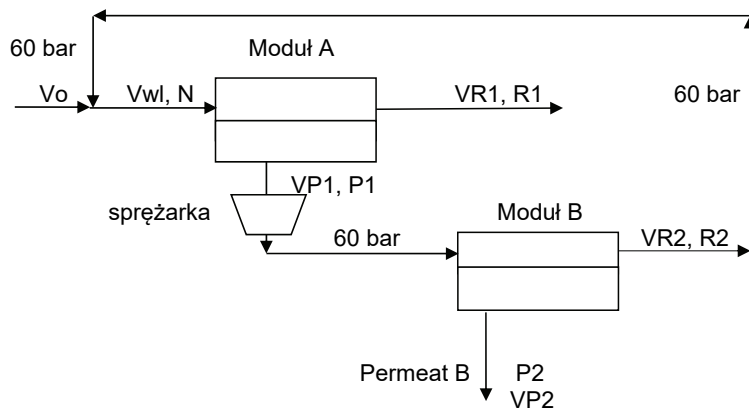
Następnym krokiem przy tak przyjętych parametrach wejściowych było przeprowadzenie obliczeń z wykorzystaniem równań bilansowych (1)–(7) celem wyznaczenia parametrów dla obu układów kaskadowych. Wyniki porównawcze symulacji dla gazu wlotowego o stężeniu 7,73% i P1 = 21,7% dla obu układów kaskadowych (z wykorzystaniem doświadczalnie wygenerowanego równania $P_2 = 250 \cdot \Theta_2^2 - 225 \cdot \Theta_2 + 100$) przedstawiono na rysunku 11.

Dla obu układów obliczono wskaźniki stopnia usunięcia H₂S w odniesieniu do ilości wpływającej na układy membranowe.



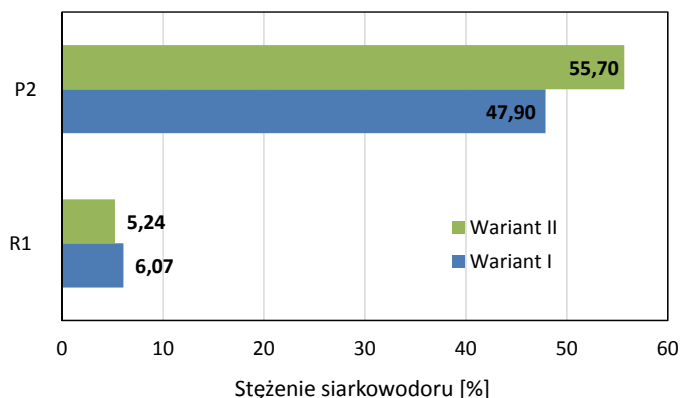
Rys. 9. Schemat dwumodułowej instalacji membranowej z zawracaniem strumienia retentatu z modułu B w układzie kaskadowym. Sprężarka za modułem B, ciśnienie wlotu na instalację: 76 bar, ciśnienie wlotu na moduł B: 16 bar. Oznaczenia: Vw1 – przepływ gazu wlotowego; N – stężenie H₂S w gazie wlotowym, VP1, VP2 – przepływy permeatu; VR1, VR2 – przepływy retentatu; R1, R2, P1 i P2 – stężenia H₂S w retentatach i permeatach

Fig. 9. The scheme of the cascade system for two modules membrane installation with the recycle of the retentate stream from module B. Compressor after module B, inlet pressure to installation 76 bar, inlet pressure to module B – 16 bar. Symbols: Vw1 – inlet gas flow (feed); N – concentration of hydrogen sulphide in the feed; VP1, VP2 – permeate flows, VR1, VR2 – retentate flows; R1, R2, P1 and P2 – H₂S concentration in the retentates and permeates



Rys. 10. Schemat dwumodułowej instalacji membranowej z zawracaniem strumienia retentatu z modułu B w układzie kaskadowym. Sprężarka za modułem A, ciśnienie wlotu na instalację i ciśnienie wlotu na moduł B: 60 bar. Oznaczenia: Vw1 – przepływ gazu wlotowego; N – stężenie H₂S w gazie wlotowym, VP1, VP2 – przepływy permeatu; VR1, VR2 – przepływy retentatu; R1, R2, P1 i P2 – stężenia H₂S w retentatach i permeatach

Fig. 10. The scheme of the cascade system for two modules membrane installation with the recycle of the retentate stream from module B. Compressor before module B; inlet pressure to installation 60 bar, inlet pressure to module B – 60 bar. Symbols: Vw1 – inlet gas flow (feed); N – concentration of hydrogen sulphide in the feed; VP1, VP2 – permeate flows, VR1, VR2 – retentate flows; R1, R2, P1 and P2 – H₂S concentration in the retentates and permeates.



Rys. 11. Zawartość siarkowodoru w retentatach R1 i permeatach P2 w I i II wariantie układu kaskadowego. Wariant I – sprężarka przed modulem B, wariant II – sprężarka po module B

Fig. 11. Hydrogen sulphide content in R1 retentates and P2 permeates in variants I and II of the cascade system. Variant I – compressor before module B, variant II – compressor after module B

Stopień usunięcia (u) w układzie kaskadowym z zawracaniem strumienia VR2 obliczano według wzoru:

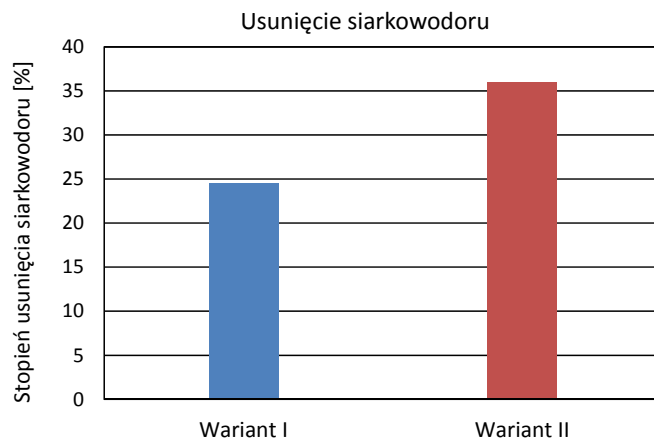
$$u = VP2 \cdot P2 / (V_0 - VR2) / VR2 \cdot 100 \quad (8)$$

Wskaźniki stopnia usunięcia H_2S i strat metanu dla obu układów przedstawiono na rysunku 12.

Jak wynika z porównania (rys. 12) stopień usunięcia H_2S w wariantie I z dławionym ciśnieniem permeatu jest niższy niż w wariantie drugim. Część membranowa (wariant II) w instalacji hybrydowej usuwa około 36% całkowitej masy siarkowodoru z gazu surowego, generując zaledwie 2,4% strat metanu. W tym wypadku (dla modułu B przy współczynniku podziału = 0,29) zawartość siarkowodoru w permeacie dochodzi do 56%. Krzywe fazowe (wygenerowane programem PVTsim) dla tego składu gazu przedstawiono na rysunku 13.

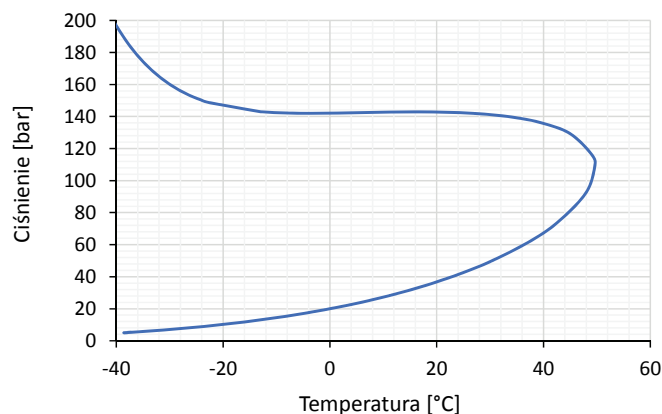
Należy jednak zauważyć, że na dwumodułowej kaskadowej instalacji membranowej można uzyskać wyższe stężenia H_2S w permeacie (nawet powyżej 80%), co wynika z rysunków 7 i 8. Przykładowo, dla gazu wlotowego do modułu B o stężeniu 21,7% H_2S i współczynniku podziału = 0,18 w permeacie uzyskać można stężenie siarkowodoru w permeacie około 68%. Dla tego składu na rysunku 14 przedstawiono wykres fazowy.

Jak wynika z rysunków 13 i 14 wraz ze wzrostem zawartości H_2S w strumieniu gazu kwaśnego ciśnienie potrzebne do jego skroplenia maleje, a po zmieszaniu z gazem kwaśnym z instalacji aminowej (prawie 99% H_2S , punkt krytyczny 31°C i 74 bar) będzie jeszcze niższe. Sumaryczny gaz kwaśny (permeat z membranowej instalacji kaskadowej + gaz po instalacji aminowej) z instalacji hybrydowej posiada więc takie parametry, że może być zatłoczony do złoża, a także utylizowany w instalacji Clausa. W instalacji hybrydowej membranowy układ jednomodułowy można stosować przy wyższych stężeniach H_2S w gazie wlotowym, natomiast



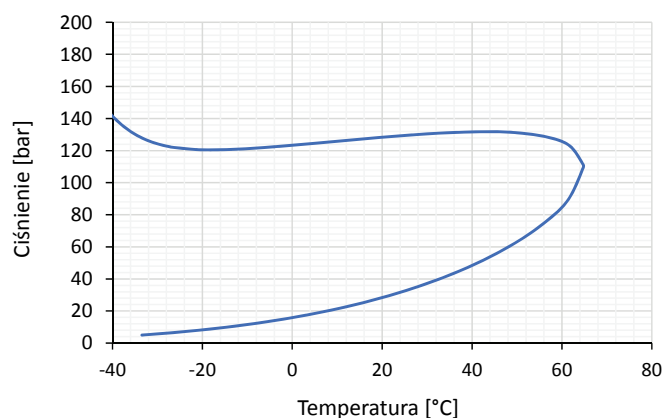
Rys. 12. Stopień usunięcia H_2S w układach kaskadowych z zawracaniem strumieni

Fig. 12. H_2S removal rate in cascade recycle systems



Rys. 13. Krzywe fazowe gazu o składzie 56% H_2S i 44% CH_4 (punkt krytyczny $T = 30,2^\circ C$, $p = 141$ bar)

Fig. 13. Phase curves of the gas with the composition of 56% H_2S and 44% CH_4 (critical point $T = 30.2^\circ C$, $p = 141$ bar)



Rys. 14. Krzywe fazowe gazu o składzie 68% H_2S i 32% CH_4 (punkt krytyczny $T = 56,6^\circ C$, $p = 128,5$ bar)

Fig. 14. Phase curves of the gas with the composition of 68% H_2S and 32% CH_4 (critical point $T = 56.6^\circ C$, $p = 128.5$ bar)

przy zawartości poniżej 12% siarkowodoru w gazie ziemnym należy wykorzystać opisany w niniejszym artykule układ kaskadowy (Bhide et al., 1998).

Podsumowanie

Artykuł jest kontynuacją poprzednich publikacji autora związanych z badaniami separacji różnych mieszanek $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$. Testy rozdziału składników gazowych prowadzono na modułach z membranami poliimidowymi w szerokim zakresie ciśnień. Rozszerzono zakres testów separacji do stężeń rzędu 22% H_2S w mieszance gazowej. Określono wpływ ciśnienia gazu przepływającego przez membranę (permeatu) na efekty separacji. Jednostopniowe układy membranowe są zadowalające dla gazu zawierającego powyżej 12% H_2S , a dla gazów mniej zsiarczonych sugerowany jest dwustopniowy układ kaskadowy. We wszystkich testach poziom przepływu permeatu rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Podobnie przepływ permeatu rośnie wraz ze wzrostem przepływu strumienia wysokociśnieniowego, przy czym tempo tego wzrostu jest większe dla wyższych stężeń siarkowodoru. W artykule porównano dwa warianty dwumodułowych kaskadowych układów membranowych. Zasympulowano zwracanie sprężonych części strumieni produktowych o stężeniu równym stężeniu gazu wlotowego przy ciśnieniu 76 bar – moduł A i 16 bar – moduł B oraz w drugim wariantcie: 60 bar na wlotach obu modułów. Obliczono i zbilansowano wszystkie stężenia i przepływy strumieni pośrednich oraz produktowych. Określono tendencje charakteryzujące badane moduły membranowe w funkcji przepływu i współczynnika podziału w różnych konfiguracjach umiejscowienia sprężarki dla dwumodułowego układu kaskadowego. Dla obu układów obliczono wskaźniki stopnia usunięcia H_2S z gazu wlotowego. Wykazano, że stopień usunięcia H_2S w wariantcie z dławionym ciśnieniem permeatu jest niższy niż w wariantcie drugim – z niskim ciśnieniem permeatu. Rozważono wpływ składu permeatu na zjawiska fazowe związane z jego skropleniem i sprężaniem celem zatłoczenia do złoza wspólnie z gazem kwaśnym z części aminowej instalacji hybrydowej. Wypracowana metoda symulacji na podstawie testów eksperymentalnych pozwala na uzyskanie danych niezbędnych do praktycznego zastosowania technologii membranowej, w tym w hybrydowych procesach odsiarczania gazu ziemnego. W pracy wykazano możliwość zastosowania technologii membranowej do odsiarczania gazu ziemnego.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Określenie możliwości separacji siarkowodoru ze strumienia gazów na membranach poliimidowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia 0049/KE/2017, nr archiwalny KE-4101-0036/2017.

Literatura

Ahmad F., Lau K.K., Shariff A.M., Murshid G., 2012. Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO_2 capture from natural gas. *Computers and Chemical Engineering*, 36: 119–128, DOI: 10.1016/j.compchemeng.2011.08.002.

- Ahsan M., Hussain A., 2016. Mathematical modelling of membrane gas separation using the finite difference method. *Pacific Science Review A: Natural Science and Engineering*, 18: 47–52, DOI: 10.1016/j.psr.2016.07.001.
- Alcheikhhamdon Y., Hoorfar M., 2017. Natural gas purification from acid gases using membranes. *Chemical Engineering and Processing. Process Intensification*, 120: 105–113.
- Alkatheri M., Grandas R., 2017. Process design and techno-economic analysis for ultra sour natural gas sweetening using membranes/amines hybrid systems. *Petroleum Institute R&D Conference and Exhibition, Abu Dhabi, United Arab Emirates*.
- Baker R.W., 2002. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 1393–1411, DOI: 10.1021/ie0108088.
- Bernardo P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem.*, 48(10): 4638–4663, DOI: 10.1021/ie8019032.
- Bhida B.D., Stern S.A., 1993. Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. *Journal of Membrane Science*, 81: 209–223, DOI: 10.1016/0376-7388(93)85176-W.
- Bhida B.D., Voskericyan A., Stern S.A., 1998. Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas. *Journal of Membrane Science*, 140: 27–49, DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00257-3.
- Chenar M.P., Savoji H., Soltanieh M., Matsuura T., Tabe-Mohammadi A., 2011. Removal of hydrogen sulfide from methane using commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes. *Korean J. Chem. Eng.*, 28(3), 902–913, DOI: 10.1007/s11814-010-0437-7.
- Cnop T., Dormund D., Schott M., 2016. Continued Development of gas separation membranes for highly sour service. *Materiały prezentacji UOP LLC*.
- Faiz R., Li K., Al-Marzouqi M.H., 2014. H_2S absorption at high pressure using hollow fiber membrane contactors. *Polymeric Gas-Separation Membranes for Petroleum Refining*, 83: 33–42.
- Favvas E.P., Katsaros F.K., Papageorgiou S.K., Sapalidis A.A., Mitropoulos A.C., 2017. A review of the latest development of polyimide based membranes for CO_2 separations. *Reactive and Functional Polymers*, 120: 104–130, DOI: 10.1016/j.egypro.2017.10.284.
- Gabrielli P., Gazzani M., Mazzotti M., 2017. On the optimal design of membrane-based gas separation processes. *Journal of Membrane Science*, 526: 118–130.
- George G., Bhoria N., AlHallaq S., Abdala A., Mittal V., 2016. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. *Separation and Purification Technology*, 158: 333–356, DOI: 10.1016/j.seppur.2015.12.033.
- Ghasemzadeh K., Jafari M., Sari A., Babalou A.A., 2016. Performance investigation of membrane process in natural gas sweetening by membrane process: modeling study. *Journal of Chemical Product and Process Modeling*, 11: 23–27.
- Hao J., Rice P.A., Stern S.A., 2002. Upgrading low-quality natural gas with H_2S - and CO_2 -selective polymer membranes: Part I. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams. *Journal of Membrane Science*, 209: 177–206, DOI: 10.1016/j.memsci.2008.03.040.
- Hao J., Rice P.A., Stern S.A., 2008. Upgrading low-quality natural gas with H_2S - and CO_2 -selective polymer membranes: Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams. *Journal of Membrane Science*, 320(1–2): 108–122, DOI: 10.1016/j.memsci.2008.03.040.
- Hosseini S.S., Roodashti S.M., Kundu P.K., Tan N.R., 2015. Transport Properties of Asymmetric Hollow Fiber Membrane Permeators for Practical Applications: Mathematical Modelling for Binary

- Gas Mixtures. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(7): 1275–1287, DOI: 10.1002/cjce.22215.
- Huang Y., Merkel T.C., Baker W., 2014. Pressure ratio and impact on membrane gas separation processes. *Journal of Membrane Science*, 1463: 33–40, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.016.
- Janocha A., 2016. Studium możliwości zastosowania membran do separacji siarkowodoru z wykorzystaniem gazu ze złoża Różańsko. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Janocha A., 2019. Badania separacji siarkowodoru z gazu zasiarczego przy różnych konfiguracjach modułów membranowych. *Nafta-Gaz*, 4: 222–229. DOI: 10.18668/NG.2019.04.04.
- Janocha A., 2020. Odsiarczanie gazu ziemnego z wykorzystaniem technologii membranowej w procesie hybrydowym. *Wiadomości Naftowe i Gazownicze*, 7(261): 12–15.
- Janocha A., Wojtowicz K., 2018. Studies reducing the H₂S from natural gas of using polyimide membrane. *Nafta-Gaz*, 7: 511–517. DOI: 10.18668/NG.2018.07.04.
- Khalilpour R., Abbas A., La Z., Pinnau I., 2013. Analysis of hollow fibre membrane systems for multicomponent gas separation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 91: 332–347, DOI: 10.1016/j.cherd.2012.07.009.
- Klass D.L., Landahl C.D., 2006. Gas sweetening by membrane permeation. US Patent 4561864, 1985.
- Kraftschik B., Koros W.J., Johnson J.R., Karvan O., 2013. Dense film polyimide membranes for aggressive sour gas feed separations. *Journal of Membrane Science*, 428(1): 608–619, DOI: 10.1016/j.memsci.2012.10.025.
- Lock S.S.M., Lau K.K., Shariff A.M., 2015. Effect of recycle ratio on the cost of natural gas processing in countercurrent hollow fiber membrane system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 542–551, DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.017.
- Lubaś J., 2018. Rola i znaczenie złóż ropy naftowej i gazu ziemnego w programie Czysta Energia. *Nafta-Gaz*, 12: 944–950. DOI: 10.18668/NG.2018.12.09.
- Lubaś J., Szott W., Dziadkiewicz M., 2012. Analiza możliwości zwiększenia stopnia szczypania zasobów złóż ropy naftowej w Polsce. *Nafta-Gaz*, 8: 481–489.
- Merkel T.C., Baker R.W., 2014. Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes. *J. Membr. Sci.*, 463: 33–40.
- Niknejad S.M.S., Savoiji H., Pourafshari Chenar M., Soltanieh M., 2017. Separation of H₂S from CH₄ by polymeric membranes at different H₂S concentrations. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(2): 375–384, DOI: 10.1007/s13762-016-1156-3.
- Niu M.W., Rangaiah G.P., 2014. Retrofitting amine absorption process for natural gas sweetening via hybridization with membrane separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 29: 221–230. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.08.019.
- Safari M., Ghanizadeh A., Montazer-Rahmati M., 2009. Optimization of membrane-based CO₂ – removal from natural gas using simple modules considering both pressure and temperature effect. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3: 3–10, DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.05.001.
- Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E., 2012. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96: 15–28.
- Sclerf M., Rufford T.E., 2016. A Technical Evaluation of Hybrid Membrane-Absorption Processes for Acid Gas Removal. *International Petroleum Technology Conference*. DOI: 10.2523/IPTC-18732-MS.
- Vaughan J.T., Koros W.J., 2014. Analysis of feed stream acid gas concentration effects on the transport properties and separation performance of polymeric membranes for natural gas sweetening: A comparison between a glassy and rubbery polymer. *Journal of Membrane Science*, 465: 107–116, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.029.



Dr Andrzej JANOCHA
 Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji
 Płynów Złożowych
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: andrzej.janocha@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU OCENY WŁAŚCIWOŚCI EKSPLOATACYJNYCH

- ocena w testach laboratoryjnych właściwości fizykochemicznych oraz użytkowo eksploatacyjnych wg najnowszych procedur badawczych zarówno europejskich jak i amerykańskich:
 - » paliw ciekłych, biopaliw i biokomponentów,
 - » materiałów smarnych w tym: olejów silnikowych, przekładniowych i przemysłowych zarówno świeżych, jak i przepracowanych;
- pełny zakres usług w zakresie nowoczesnego planowania, monitorowania i oceny zmian właściwości olejów smarowych w eksploatacji, doradztwo i ekspertyzy w zakresie problemów powstałych na skutek użytkowania olejów niewłaściwej jakości lub ich niewłaściwej eksploatacji;
- szeroki zakres ocen stanowiskowych właściwości trybologicznych paliw, środków smarowych oraz cieczy hydraulicznych;
- oceny liczb oktanowych i cetanowych w testach silnikowych wg procedur europejskich i amerykańskich;
- jedyne w kraju oceny właściwości użytkowo-eksploatacyjnych paliw silnikowych prowadzone na silnikowych stanowiskach badawczych wg ogólnoeuropejskich procedur opracowanych przez CEC i wymaganych między innymi przez Światową Kartę Paliw;
- oceny kompatybilności dodatków do paliw i olejów smarowych, usługi eksperckie w zakresie problemów związanych z niekompatybilnością wymienionych produktów w eksploatacji;
- usługi eksperckie w zakresie wpływu jakości paliw na możliwości powstania dysfunkcji i uszkodzeń silnikowych układów wtrysku paliwa;
- doradztwo w zakresie eksploatacji silnikowych układów oczyszczania spalin wyposażonych w filtry cząstek stałych.

